

气相色谱-质谱联用测定土壤及底泥样品中的多环芳烃和硝基多环芳烃*

郭 丽 惠亚梅 郑明辉** 刘文彬 张庆华

(环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 采用气相色谱-质谱联用法测定了某化工厂火灾后周边土壤和底泥中的多环芳烃 (PAHs) 和硝基多环芳烃 (Nitro-PAHs)。结果表明, 距离爆炸地点最近的几个采样点 PAHs 的含量均在 $16.61\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 其中厂东北采样点的 PAHs 总含量甚至高达 $417.4\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 污染最为严重; 部分样品中检测到三环以下的硝基多环芳烃, 三环以上的几乎均未检出。说明在燃烧爆炸过程中产生了多环芳烃, 但没有显著产生高致癌性、致突变性的硝基多环芳烃。

关键词 土壤, 底泥, 多环芳烃, 硝基多环芳烃。

受东北某化工厂火灾爆炸事故的影响, 松花江流域发生重大污染事件。为了研究由于火灾、爆炸产生的高毒性有机污染物的种类和浓度, 有必要对火灾爆炸事故可能产生的新的高毒性和强致癌性污染物进行监测分析。研究表明, 燃料的不完全燃烧是多环芳烃 (PAHs) 的主要来源之一^[1-3], 而其所产生的多环芳烃与氮氧化物反应极有可能产生硝基多环芳烃^[4]。由于此次事故的主要污染物为苯、苯胺和硝基苯等有机物, 这些污染物在不完全燃烧时极有可能产生多环芳烃和硝基多环芳烃。

本文分析检测了松花江污染事件样品中的多环芳烃和硝基多环芳烃, 初步探讨了这些污染物在环境介质中的分布规律及其来源。

1 实验部分

1.1 样品采集

以化工厂爆炸点为核心, 采集了东北、东南、西北、西南方向距离事故地点 500m 以内的四个土壤样品以及东、西、南、北周边 5km 的四个土壤样品; 以污染源为中心, 沿松花江流域, 在上游的龙潭桥, 下游的九站、哨口和松原, 以及排污口附近进行了样品采集。

所有样品采用聚四氟乙烯瓶或玻璃瓶封装, 样品在保温箱内冷藏运输, 低温 (-20°C) 保存备用。

1.2 仪器与操作条件

气相色谱-质谱联用仪: Agilent 6890GC-5973NMS, 石英毛细管柱: J&W DB-5MS 毛细管柱 ($30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$)。

色谱操作条件: 进样口温度对于 PAHs 为 260°C , 对于 Nitro-PAHs 为 280°C ; 不分流进样; 载气 (99.999% 高纯氦气); 流速为 $1.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

PAHs 柱温: 起始温度为 50°C , 保持 2min , 以 $19^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 200°C , 保持 2min , 以 $4.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 240°C , 保持 2min , 以 $2.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 290°C 保持 1min ;

Nitro-PAHs 柱温: 起始温度 80°C , 以 $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 200°C , 保持 3min , 以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 290°C , 保持 10min 。

质谱操作条件: EI 电离方式, 电离能 70eV , 离子源温度 230°C ; 四极杆温度 150°C ; PAHs, Nitro-PAHs 均采用选择离子方式进行定量分析。

1.3 分析方法

样品冷冻干燥后研磨过 40 目筛, 分别称取土壤或底泥样品 $0.5\text{--}5\text{g}$ 加入氘代多环芳烃混标搅拌

2006 年 9 月 20 日收稿。

* 中国科学院知识创新工程项目 (KZCX2-YW-402), ** 通讯联系人 E-mail: zhenghl@rcees.ac.cn

均匀, 静置过夜; 用 250mL 二氯甲烷 /正己烷 (1/1, V/V) 混合液索氏提取 24h, 并浓缩至 1—2mL 按 EPA 3630 方法用硅胶柱净化分离多环芳烃, 浓缩后样品经硅胶柱净化, 淋洗液依次为正己烷 /二氯甲烷 (95/5 V/V) 和正己烷 /二氯甲烷 (70/30 V/V), 组分 1 为 PAHs 馏分, 组分 2 为 Nitro-PAHs 馏分, 分别接收各组分后浓缩并定容至 0.1mL 进气相色谱-质谱联用仪分析.

PAHs 以氘代多环芳烃为内标, 采用内标法定量; Nitro-PAHs 采用外标法定量, 通过配制一系列不同浓度的混合标样 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$): 1.0 10.0 100.0 1000 2000 用 GC/MS 分析, 检测器的响应值与每个化合物浓度的相关系数均大于 0.96 用五点标准曲线法对单个化合物定量, 以峰面积计算其含量. 部分没有标准物质的硝基化合物, 通过全扫描确定其保留时间, 对比标准谱库定性, 以其相邻的化合物进行定量 (假设响应比为 1:1), 即 1,3-二硝基苯以 1-硝基萘进行定量, 3-硝基联苯、4-硝基联苯以 2-硝基联苯进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 标准溶液的总离子流色谱图

图 1 和图 2 分别给出了 PAHs 和 Nitro-PAHs 标样的选择离子色谱图, 从图中可以看出, 对 PAHs 和 Nitro-PAHs 标样基本实现了基线分离, 可以满足分析的要求.

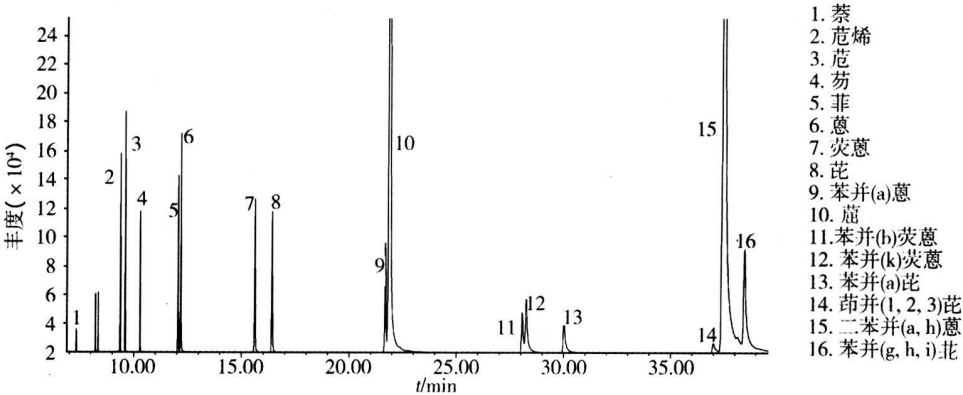


图 1 多环芳烃混合标样的总离子流色谱图
Fig. 1 The TIC of PAHs standards

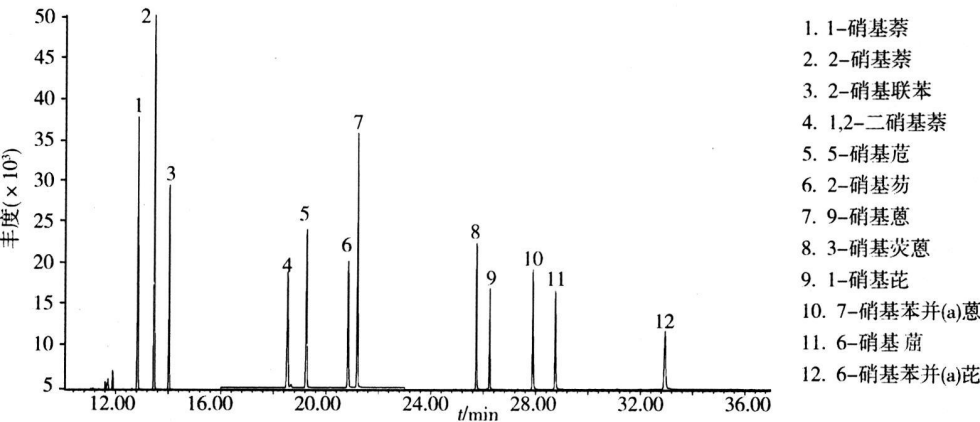


图 2 硝基多环芳烃标样的总离子流色谱图
Fig. 2 The TIC of nitro-PAHs standards

2.2 PAHs 的分析结果

松花江土壤及底泥样品内标氘代多环芳烃的回收率分别为萘-d8 85.3%, 苊烯-d8 71.6%, 菲-

表 1 松花江流域土壤及底泥样品中多环芳烃的浓度 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 干重)
Table 1 The concentrations of PAHs in soil and sediments of Songhuajiang samples ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, dry weight)

污染物	厂南 (土样)	厂西 (土样)	厂北 (土样)	广东 (土样)	松原 (底泥)	哈尔滨 (底泥)	哨口 (底泥)	九站大桥 (底泥)	龙潭桥 (底泥)	厂西南 (土样)	厂西北 (土样)	厂东南 (土样)	厂东北 (土样)	十号线源头截留口 (底泥)	十号线明渠 (底泥)
萘	84	112	251	81	<0.1	<0.1	394	610	529	515	877	944	3485	15539	74457
萘烯	8.1	7.3	23	24	<0.1	<0.1	15	7.5	30	45	61	132	2141	390	679
芘	7.5	8.8	18	58	<0.1	<0.1	20	6.1	52	42	113	112	951	969	5291
芴	14	18	33	71	<0.2	<0.2	38	<0.2	70	61	126	266	3319	1678	3689
菲	179	193	631	907	<0.1	<0.1	202	119	676	1097	1286	2765	26027	7673	17987
蒽	26	15	62	173	0.52	<0.3	172	16	100	115	191	411	6794	2364	100162
荧蒽	269	349	1025	1729	<0.1	<0.1	164	155	906	2283	2859	5694	35532	4864	7126
芘	232	278	860	1427	<0.1	<0.1	169	138	789	1985	2332	4746	30766	3928	4607
苯并(a)蒽	111	100	434	713	<0.05	<0.05	65	57	327	984	1509	2116	32556	2886	15506
苊	168	176	604	635	<0.05	<0.05	73	79	343	1160	1805	2350	44376	3166	4361
苯并(b)荧蒽	387	485	1333	1553	<0.6	<0.6	141	204	819	3257	4485	6293	98822	5069	9463
苯并(k)荧蒽	136	149	453	628	<0.6	<0.6	45	68	320	1163	1596	2326	31088	1704	3280
苯并(a)芘	144	175	548	874	0.32	1.4	59	72	446	1492	1819	3315	42866	2781	4763
苝并(1,2,3-cd)芘	99	108	381	489	0.23	0.27	33	54	293	1048	1145	1850	24418	1968	2427
二苯并(a,h)蒽	21	24	84	111	<0.5	<0.5	10	11	59	205	256	292	7034	564	662
苯并(g,h,i)芘	109	121	395	454	0.25	0.57	41	64	322	1158	1331	2079	27238	2182	2375
Σ PAHs	1995	2319	7135	9927	1.32	2.24	1641	1661	6081	16610	21791	35691	417413	57725	256835

d10 86.3%, 荧蒽-d10 89.6%, 芘-d10 85.3%, 苯并(a)芘-d12 63.9%, 苯并(g,h,i)芘-d12 121%. 土壤和底泥样品中目标 PAHs 的检出结果见表 1.

由表 1 可以看出, 距离爆炸地点较远的哈尔滨和松原采样点, 底泥中 PAHs 含量最低, PAHs 的总含量分别为 2.24 和 1.32 ng·g⁻¹, 大多数目标化合物未检测到, 初步说明此次爆炸事件对松原和哈尔滨段松花江流域底泥中多环芳烃的贡献可以忽略; 而距离该厂相对较近的哨口、九站大桥和龙潭桥采样点, 松花江流域的底泥中均检测到目标化合物且含量相对较高, 而且与距厂 5 km 左右的外圈采样点的含量也在同一个数量级上, 其中厂东和厂北方向的含量最高, 分别为 9927 和 7135 ng·g⁻¹, 而哨口和九站大桥底泥样品的含量最低, 分别为 1641 和 1661 ng·g⁻¹, 但它们的含量远远高出松原和哈尔滨底泥中 PAHs 含量 1000 倍左右; 对于距离爆炸地点最近的厂内圈采样点和排污口两个采样点(十号线源头截留口和十号线明渠), 其多环芳烃的含量明显高于厂外圈采样点(> 8 倍), 另外, 厂东北样品中 PAHs 的含量甚至是外圈的 50 倍以上, 高达 417413 ng·g⁻¹, 而且内圈与外圈土样中多环芳烃的含量有一定的规律, 即化工厂东、北、东南、东北方向的目标化合物相对比较高, 这可能受风向所致.

研究结果表明, 随着距离爆炸地点的增大, PAHs 的总含量呈明显下降趋势, 且以很大的幅度下降. 初步可以说明大量的 PAHs 主要来源于此次爆炸事件, PAHs 的产生对化工厂附近地区造成了严重的污染, 距离化工厂较远的地区由于 PAHs 的迁移也受到爆炸事件的污染, 而相对较远的哈尔滨等松花江流域的污染情况很轻, 并没有受到爆炸事件明显的影响. 另外, 在事故周边 PAHs 的分布也受到了一定风向的影响.

2.3 Nitro-PAHs 分析结果

硝基多环芳烃样品的回收率见表 2 除个别回收率较低外, 大部分样品的加标回收率均在 60% 以上, 满足定量分析的要求.

表 2 不同浓度空白基质的加标回收率

Table 2 The recovery of spiked samples in different concentrations

目标化合物	空白加标量 /μg	回收率 %	空白加标量 /μg	回收率 %	目标化合物	空白加标量 /μg	回收率 %	空白加标量 /μg	回收率 %
1-硝基萘	1.72	84.8	0.086	60.9	9-硝基蒽	2	45.1	0.1	74.5
2-硝基萘	1.84	79.2	0.092	59.4	3-硝基荧蒽	2	65.6	0.1	86.1
2-硝基联苯	2	93.7	0.1	66.8	1-硝基芘	1.39	101.1	0.070	111.4
1,2-二硝基萘	2.6	58.2	0.13	74.9	7-硝基苯并(a)蒽	2	72	0.1	75.5
5-硝基芘	1.74	97	0.087	77	6-硝基蒽	2	71.8	0.1	86
2-硝基茚	2.4	83.3	0.12	74.4	6-硝基苯并(a)芘	2	75.4	0.1	61.8

表 3 给出了松花江流域土壤及底泥样品中检测的 Nitro-PAHs 化合物浓度. 十号线明渠底泥、十号线源头截留口底泥取自化工厂污水排入松花江的入口处, 同时也是多个工厂的排污口, 龙潭桥位于排污口的上游约 5 km 处, 九站大桥位于排污口下游约 10 km 处, 哨口位于九站的下游. 从表 3 可以看出, 部分样品中溶解性较大的三环以下的硝基多环芳烃含量较大, 其中十号线明渠底泥样品中 4-硝基联苯的含量高达 2419 ng·g⁻¹, 而十号线源头截留口样品与十号线明渠底泥中硝基多环芳烃的总含量分别高达 5939 ng·g⁻¹ 和 4290 ng·g⁻¹, 这可能有多方面的原因, 其中工业排污应占主要因素. 而对于化工厂周围的几个采样点中, 厂东北采样点的污染相对严重, 这可能受了一定的风向所致. 距离化工厂较远的几个采样点如哨口、九站大桥底泥和龙潭桥土样中, 除 4-硝基联苯外, 几乎没有检出. 从表 3 还可以看出, 除十号线明渠底泥采样点外, 三环以上的 Nitro-PAHs 几乎均未检出, 在汽油机车、烧煤锅炉等燃烧过程中易于排放的几种典型 Nitro-PAHs 如 2-硝基茚、1-硝基芘、9-硝基蒽和 6-硝基苯并(a)芘等均未检出, 这可能是受爆炸时温度的影响. 因此, 可以说明此次爆炸事件并没有产生显著的高致癌性、致突变性的硝基多环芳烃.

3 结论

分析结果表明, 化工厂爆炸产生的污染物对距离相对较远的哈尔滨、肇源和松原等地区几乎没有

影响; 距离爆炸地点最近的几个采样点 PAH s的含量均在 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 级以上, 其中化工厂东北的采样点 PAH s的总含量甚至高达 $417.4\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 污染最为严重. 由此可以看出, 随着距离爆炸地点的增大, PAH s的总含量呈明显下降趋势. 初步说明 PAH s主要来源于此次爆炸事件, PAH s的产生对化工厂附近地区造成了污染. 另外, PAH s的分布也受到了一定的风向影响.

表 3 松花江土壤及底泥样品中硝基多环芳烃的浓度 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 干重)

目标物	哨口 (底泥)	九站大桥 (底泥)	龙潭桥 (底泥)	厂西南 (土样)	厂东南 (土样)	厂西北 (土样)	厂东北 (土样)	十号线源头截留口 (底泥)	十号线明渠 (底泥)
1,3-二硝基苯	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.45	3.34	0.40	20.0	4884	84.7
1-硝基萘	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.10	0.05	0.39	0.53	24.3	< 0.15
2-硝基萘	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.10	0.10	0.31	0.26	2.70	0.28
2-硝基联苯	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	2.55	355	829
3-硝基联苯	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.15	178	475
4-硝基联苯	< 0.07	0.66	4.55	< 0.07	< 0.07	0.13	< 0.15	495	2419
1,2-二硝基萘	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.25	< 0.5
5-硝基茚	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.25	< 0.5
2-硝基茚	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.25	< 0.5
9-硝基蒽	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.25	< 0.5
3-硝基荧蒽	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.38	< 0.5	< 0.25	48.6
1-硝基芘	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.25	92.7
7-硝基苯并(a)蒽	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.25	< 0.5
6-硝基蒽	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.5	340.1
6-硝基苯并(a)芘	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.5	< 0.25	< 0.5

参 考 文 献

[1] YunkerM B, Snowdon LR, Macdoland RW et al, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Composition and Potential Sources forSediment Samples from the Beaufort and Barents Seas *Environ. Sci. Technol.*, 1996 **30**: 1310—1320

[2] YunkerM B, Macdonald RW, VingarzanR et al, PAHs in the Fraser RiverBasin: a CriticalAppraisal ofPAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition *Org. Geochem.*, 2002, **33** 489—515

[3] LiG, XiaX, Yang Z et al, VoukoulisN. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in theMiddle and Lower Reaches of theYellow River, China *Environ. Pollut. Environ. Pollut.*, 2006 **144** 985—993

[4] RosenkranzH S, Memelstern R, The Genotoxicity, Metabolism and Carcinogenicity ofNitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons *J. Environ. Sci. Health.*, 1985 **C3** (2) : 221—272

DETERM INATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
AND NITRO-POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOIL AND
SEDIMENT BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

GUO Li HUI Ya-mei ZHENG Ming-hui LIU Wen-bin ZHANG Qing-hua

(State Key Laboratory ofEnvironmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental
Sciences, Chinese Academy Sciences, 100085 Beijing, China)

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH s) and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons(N itro-PAH s) were detected by gas chromatography-mass spectrometry in soil and sediment samples around the plant. Results demonstrated that $\sum$ PAH s concentrations in several sediment samples were higher than $16.61\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the highest observed concentration($417.4\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of all the samples was measured on the north-east of explosion site. Mononitro and dinitro-PAH s were detected in several sampling sites, however, no combustion Nitro-PAH s patterns were found, indicating no remarkable Nitro-PAH s were produced during the accident.

Keywords nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, soil, sediment